

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le Lundi 8 août 1870

Pour obtenir le diplôme de pharmacien de première classe

PAR

CHARLES DESCAMPS

Né à Valenciennes (Nord)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS (MÉDAILLE D'ARGENT 1^{re} ANNÉE 1866)

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES



ÉTUDE

SUR LA

COMPRESSIBILITÉ DES LIQUIDES

PARIS

IMPRIMERIE DE E. MARTINET

2, RUE MIGNON, 2

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur ;

CHEVALLIER, professeur titulaire.

BERTHELOT, professeur titulaire ;

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY.....	Chimie inorganique.
BERTHELOT.....	Chimie organique.
LECANU.....	Pharmacie.
CHEVALLIER.. }	
CHATIN.....	Botanique.
A. MILNE EDWARDS..	Zoologie.
BOUIS.....	Toxicologie.
BUIGNET.....	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS

DE LA

FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. WURTZ.

GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. BAUDRIMONT.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
MARCHAND.
LE ROUX.

NOTA. — L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises
par les candidats.

A

MON PÈRE

TÉMOIGNAGE DE MON AFFECTION

A

MON FRÈRE

SOUVENIR D'AMITIÉ

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR JAMIN

Membre de l'Institut

A

MES PROFESSEURS

PRÉPARATIONS

Mercure

I. Oxyde rouge de mercure.

Mercure pur.....	500
Acide nitrique à 1,42.....	375

II. Proto-chlorure de mercure par sublimation.

Deuto-chlorure de mercure.....	400
Mercure pur.....	300

III. Deuto-chlorure de mercure.

Deuto-sulfate de mercure.....	500
Chlorure de sodium décrépité.....	500
Bioxyde de manganèse.....	50

IV. Cyanure de mercure.

Bleu de Prusse.....	80
Deutoxyde de mercure.....	60

V. Nitrate acide de deutoxyde de mercure.

Mercure.....	100
Acide nitrique à 1,42.....	150

Colchique

I. Extrait alcoolique de semences.

Semences de colchique.....	500
Alcool à 60°.....	3000

II. Mellite de Bulbes.

Bulbes de colchique.....	100
Miel blanc.....	1200

III. Teinture de semences.

Semences de colchique pulvérisées...	100
Alcool à 60°.....	1000

IV. Vinaigre de Bulbes.

Bulbes de colchique.....	100
Vinaigre blanc.....	1200

V. Vin de semences.

Semences de colchique.....	30
Vin de Malaga.....	500

ÉTUDE

SUR LA

COMPRESSIBILITÉ DES LIQUIDES

Les physiiciens admettent aujourd'hui que tous les corps, solides, liquides et gazeux, sont constitués, non par une matière continue, mais par la juxtaposition d'une multitude de particules infiniment petites, maintenues à distance les unes des autres par des forces intérieures que l'on désigne sous le nom de forces moléculaires. Cette hypothèse rend compte de la propriété qu'ont les corps de céder, en diminuant de volume, quand on exerce sur eux des efforts extérieurs tendant à rapprocher leurs parties. C'est à cette propriété qu'on a donné le nom de *compressibilité*. On sait qu'elle varie pour les différentes substances, et qu'on appelle *coefficient de compressibilité* la contraction produite sur l'unité de volume par l'unité de pression.

La compressibilité des liquides, constatée pour la première fois vers le milieu du XVIII^e siècle, a été depuis l'objet de travaux nombreux et importants : toutefois la détermination précise des coefficients présente de telles difficultés, qu'il règne encore, parmi les physiiciens, de grandes incertitudes à ce sujet. Pour parvenir à lever ces doutes, il fallait nécessairement s'affranchir de toute hypothèse fondée sur de pures théories, et résoudre la question par l'expérience pure et simple : la méthode que nous avons employée nous paraît satisfaire à cette condition.

Le principe de cette méthode a été imaginé par M. le professeur Jamin, qui s'est adjoint pour l'exécution deux des élèves de son labora-

toire, MM. H. Amaury et moi-même. En venant soumettre à l'appréciation de mes juges quelques-uns des résultats de ce travail collectif, qu'il me soit permis de les placer sous la protection du nom du Maître, qui, après avoir eu l'idée première, a continué à nous suivre et à nous diriger de ses conseils dans la réalisation, quelquefois difficile et toujours délicate, des expériences. Qu'il veuille bien agréer cet hommage public de ma très-vive reconnaissance.

Je prie aussi mon confrère et ami, M. H. Amaury, de vouloir bien accepter mes remerciements pour le secours que j'ai trouvé dans son active et intelligente collaboration.

Nous diviserons cette étude en deux parties : dans le premier chapitre, nous rappellerons, en les discutant, les principaux travaux exécutés sur la compressibilité des liquides par nos devanciers ; le second chapitre sera consacré à l'exposition de la méthode que nous avons suivie et des résultats que nous avons obtenus.

I.

On a longtemps douté de l'existence de la compressibilité dans les liquides ; cependant le phénomène de la transmission du son, bien connu pour l'eau en particulier, devait faire admettre cette propriété comme nécessaire dans cette classe de corps, aussi bien que dans les solides et les gaz. Aussi, dans la seconde moitié du ^{xvii}^e siècle, les membres de la célèbre Académie *del Cimento*, de Florence, entreprirent-ils quelques essais dans le but de constater cette compressibilité. Cette tentative resta sans résultats ; leurs expériences, mal conçues, parurent donner raison à l'opinion qui avait fait donner aux liquides le nom de *fluides incompressibles*.

Ces expériences sont d'ailleurs bien connues ; je me bornerai à les rappeler brièvement : Deux ballons à col étroit, A et B, étaient remplis d'eau, puis réunis l'un à l'autre par un tube de verre recourbé deux fois et plein d'air ; l'appareil étant hermétiquement fermé, on chauffait l'un des deux ballons A, et l'on entourait l'autre de glace fondante ; l'eau

dilatée et transformée en vapeur en A devait, par l'intermédiaire de l'air contenu dans le tube, exercer une pression en B et faire descendre le niveau du liquide de ce dernier côté; on n'observa cependant rien de semblable. C'est qu'en effet, la force élastique de la vapeur dans deux vases communicants, à deux températures différentes quelconques, est constamment égale à la tension qui correspond à la plus basse des deux températures; les pressions ne pouvaient donc être que très-faibles dans l'appareil. De plus, la vapeur qui se produisait dans le ballon chauffé allait se condenser dans la partie froide et augmentait la quantité du liquide contenu dans l'autre ballon; le transport de l'eau de A en B eût nécessairement empêché de reconnaître l'effet de la pression, en admettant même que celle-ci eût été suffisante pour produire un effet sensible.

Les académiciens de Florence essayèrent encore de comprimer de l'eau, en la soumettant, dans un tube de Mariotte, à la pression d'une colonne mercurielle de vingt-quatre pieds de hauteur : ils ne purent, pas plus que dans le premier cas, constater aucune diminution de volume.

Enfin, après avoir rempli d'eau une sphère creuse d'argent, ils la fermèrent hermétiquement, au moyen d'un bouchon à vis; puis ils la frappèrent à coups de marteau : la sphère étant le volume maximum limité par une surface de dimensions données, toute déformation devait amener une diminution de capacité de la sphère, et par conséquent produire une compression énergique de l'eau qu'elle renfermait. Or, on sait que cette eau suinta par une multitude de fissures au travers des parois, et vint se déposer, comme une couche de rosée, sur la surface de la sphère.

Ces essais infructueux conduisirent leurs auteurs à admettre que la compressibilité de l'eau est, sinon nulle, du moins trop faible pour être appréciable par l'expérience.

Ce ne fut qu'un siècle plus tard, en 1761, qu'un physicien anglais, John Canton, reprenant ce sujet d'études, non-seulement parvint à constater que l'eau et plusieurs autres liquides diminuent de volume quand on les comprime, mais encore chercha à établir le rapport de cette diminution au volume primitif, pour une pression déterminée, et

créa ainsi, le premier, une méthode générale de mesure des compressibilités des liquides. Par l'emploi de récipients de forme thermométrique à gros réservoirs, qui permettait aux moindres variations dans le volume du liquide de se traduire par des déplacements très-apparents dans son niveau, Canton introduisit d'abord dans son procédé une sensibilité qui avait fait complètement défaut aux expériences des physiiciens de Florence. De plus, il songea à éliminer une cause d'erreur d'importance capitale, l'influence sur le volume du récipient lui-même de la pression transmise par le liquide qu'il contenait ; il crut résoudre complètement cette difficulté en établissant toujours la même pression en dehors et en dedans de ce récipient. Son appareil consistait essentiellement dans un ballon de verre, auquel était soudé un tube capillaire. Le ballon et le tube étant remplis du liquide à étudier, on chauffait jusqu'à l'ébullition, de manière à expulser l'air : on fermait alors l'extrémité du tube à la lampe, et enfin, on suspendait cette espèce de thermomètre sous une cloche dans laquelle on faisait le vide aussi parfaitement que possible. Le refroidissement ayant eu lieu, la pression était nulle dans le ballon et autour du ballon, et le niveau du liquide dans le tube devenait stationnaire en un certain point A. A ce moment, on brisait la pointe du tube, et la pression atmosphérique, s'exerçant subitement dans l'intérieur, faisait descendre brusquement le niveau jusqu'à un certain point B : cet abaissement représentait la somme de deux effets : la diminution de volume du liquide, et l'augmentation de capacité du réservoir. Pour annuler ce second effet, on laissait rentrer l'air sous la cloche. Le ballon, se trouvant alors soumis comme d'abord à la même pression en dehors et en dedans, devait reprendre son volume primitif : en effet, on voyait le niveau remonter d'une certaine quantité et se fixer en un point C intermédiaire entre A et B ; la différence entre le point de départ primitif et le point d'arrêt final représentait évidemment la diminution de volume du liquide sous la pression d'une atmosphère ; le rapport de cette diminution au volume total représentait la compressibilité de ce liquide. Canton trouva, par cette méthode, que ce rapport est, pour l'eau, égal à 0,000046, nombre qui se rapproche beaucoup de ceux qui ont été trouvés depuis.

Soixante ans plus tard, en 1819, un autre physicien anglais, Jacob Perkins, étudia de nouveau la compressibilité des liquides; il employa, à cet effet, un appareil auquel il donna le nom de *piézomètre*. — C'était un vase métallique résistant, fermé à l'une de ses extrémités par une boîte à cuir que traversait à frottement une tige cylindrique en métal; une rondelle ou bague de cuir, servant d'index, pouvait glisser le long de cette tige. On commençait par emplir exactement le piézomètre du liquide à étudier; on mettait la rondelle en contact avec la boîte à cuir; et l'on marquait la position qu'elle occupait sur la tige; on introduisait alors tout l'appareil dans un canon de fonte dont la lumière était bouchée, et dans lequel on refoulait fortement de l'eau, au moyen d'une pompe. La pression, limitée et mesurée par une soupape chargée d'un poids, était transmise au liquide intérieur par la tige; qui s'enfonçait comme un piston, en glissant dans la bague et la boîte à cuir. L'expérience terminée, la tige revenait à sa position première, repoussée par l'élasticité du liquide, mais en entraînant l'index dont la nouvelle position indiquait la quantité dont la tige s'était enfoncée. Il suffisait alors de connaître d'avance la capacité du piézomètre et le diamètre de la tige pour posséder tous les éléments nécessaires à la résolution du problème.

Perkins modifia d'ailleurs son piézomètre de différentes manières. Nous décrirons une seule forme qui permettait de déterminer les compressibilités, en substituant des mesures de poids à des mesures de volumes. Un vase cylindrique, aplati latéralement et de parois assez minces pour pouvoir se déformer légèrement sans rupture, était fermé par une soupape très-délicate ouvrant de dehors en dedans: ce vase étant rempli de liquide, on le pesait, puis on le soumettait, comme précédemment, à une forte pression, en l'enfermant dans un récipient plein du même liquide. Sous l'influence de la pression, le liquide intérieur diminuait de volume, la soupape s'ouvrait et une nouvelle quantité de liquide pénétrait. La pression étant supprimée, la soupape s'opposait à la sortie du liquide introduit; et, en effet, en pesant de nouveau le vase, on constatait une augmentation de poids: il était facile d'en déduire la compressibilité. Avec ces appareils,

Perkins expérimenta sous de très-fortes pressions : pour cela, il lui suffisait de les faire descendre dans la mer à une grande profondeur : il alla ainsi jusqu'à cent atmosphères.

Malgré les tentatives que nous venons de rappeler, les premières expériences précises qui aient été faites sur la compressibilité des liquides datent de 1823 : elles sont dues à OErsted de Copenhague.

On sait que son piézomètre consistait essentiellement en un large réservoir de verre, armé d'une tige thermométrique capillaire, graduée en parties d'égale capacité, ouverte et terminée par un petit entonnoir ; ce réservoir était fixé sur une plaque de cuivre, qui portait en outre un thermomètre, et un manomètre à air comprimé formé d'un simple tube de verre gradué, vertical, ouvert en bas et fermé à sa partie supérieure ; le piézomètre étant exactement rempli du liquide à étudier, on laissait tomber dans l'entonnoir une goutte de mercure qui faisait piston, servait d'index et isolait le liquide du milieu environnant. On plongeait ensuite le tout dans un récipient résistant, formé d'un cylindre de verre à parois épaisses, solidement mastiqué dans un pied métallique, et surmonté d'un corps de pompe dans lequel était un piston fermant hermétiquement, et qu'on faisait mouvoir au moyen d'une vis de pression ; un petit entonnoir à robinet, placé sur la monture supérieure, près du corps de pompe, permettait de remplir d'eau ce récipient. L'appareil étant ainsi disposé, la pression supportée par le liquide intérieur et par l'air du manomètre était, à une légère correction près, égale à la pression atmosphérique ; on commençait par lire la hauteur de l'index de mercure dans la tige capillaire du piézomètre et le niveau de l'eau dans le manomètre ; puis, faisant descendre le piston, on exerçait sur l'eau une pression qui se transmettait à la fois à la surface extérieure du piézomètre, au liquide intérieur par l'intermédiaire de l'index, et à l'air renfermé dans le manomètre. On voyait alors le mercure descendre dans le tube capillaire, et, en même temps, l'eau monter dans le manomètre : on notait de nouveau la hauteur de l'index et la pression indiquée par le manomètre. Pour déduire de cette double observation la compressibilité cherchée, il suffisait de connaître le rapport qui existait entre le volume d'une division de la tige et la capacité totale du piézomètre ; cette

graduation de l'appareil se faisait d'avance par une méthode générale que nous exposerons plus loin.

OErsted trouva pour coefficient de compressibilité de l'eau 0,00004665; il reconnut de plus que cette compressibilité est constante jusqu'à une pression de 10 atmosphères.

M. Despretz a constaté depuis qu'il n'en était pas de même pour tous les liquides, et que pour certains d'entre eux la compressibilité diminue quand la pression augmente. Il se servait de l'appareil d'OErsted, auquel il avait fait subir une légère modification. Dans le piézomètre primitif, l'index ne ferme pas complètement le tube capillaire : il peut arriver qu'une portion du liquide intérieur glisse entre le mercure et le tube; d'autres fois, c'est au contraire l'eau extérieure qui pénètre dans le piézomètre en passant autour de la bulle; l'index ne revient plus alors aux mêmes positions, lorsqu'on rétablit des conditions identiques. Pour faire disparaître ce grave inconvénient, M. Despretz recourba la partie supérieure de son tube capillaire, et le termina par une petite cloche renversée et remplie d'air. C'est alors cet air qui sert d'index, qui transmet la pression à l'intérieur du piézomètre et qui isole parfaitement les deux liquides. Un peu de papier joseph, fixé dans la partie supérieure de la cloche, arrêtait les gouttelettes d'humidité condensée qui auraient pu pénétrer dans le piézomètre.

En résumé, on voit que, depuis Canton jusqu'à M. Despretz, c'est toujours, avec des modifications diverses dans les procédés, la même méthode générale, consistant à comprimer un liquide dans un récipient, en établissant, dans chaque cas, autour de ce récipient, la même pression qu'à l'intérieur. On admettait que le piézomètre, soumis à la même pression sur ses deux faces, ne pouvait changer de volume intérieur, à moins que ce ne fût par la diminution de l'épaisseur de ses parois, diminution qui était évidemment négligeable. C'était une erreur. On sait, en effet, que dans ces conditions la capacité du réservoir éprouve une variation égale à celle que subirait un noyau solide de la même substance, qui remplirait exactement cette capacité, et qui serait soumis par tous les points de sa surface à la même pression. Le piézomètre se comprime donc, et cette contraction atténue les résultats observés. Appelons,

pour préciser, V la capacité du piézomètre jusqu'au point occupé primitivement par l'index, ou, si l'on veut, le volume initial du liquide; ω la diminution de volume sous la pression P ; K le coefficient de compressibilité du liquide, et K' le coefficient de compressibilité cubique du verre dont est formée l'enveloppe. Une fois la pression produite, le volume réel du liquide devient $V(1 - KP)$, et la diminution éprouvée est $V - V(1 - KP) = KPV$. Mais la capacité du piézomètre est devenue $V(1 - K'P)$, c'est-à-dire qu'elle s'est contractée et a fait remonter le liquide de $K'PV$. La contraction observée ω étant la somme de ces deux quantités inverses, on peut écrire :

$$\omega = KPV - K'PV,$$

ou

$$\frac{\omega}{PV} = K - K'.$$

Cette formule peut servir à trouver K lorsqu'on connaît K' . Il serait donc important de connaître exactement le coefficient de compressibilité cubique du verre; malheureusement la valeur de K' n'a été déterminée par aucune expérience certaine.

En 1837, MM. Colladon et Sturm, de Genève, entreprirent de nouvelles expériences, en essayant de tenir compte de cette cause d'erreur, et ils publièrent sur ce sujet un travail important qui fut couronné par l'Académie des sciences. Leur appareil ne différait pas essentiellement de celui qu'avait employé OErsted : ils supprimèrent l'index de mercure qui se déplaçait par brusques saccades et ne transmettait pas intégralement la pression; à l'exemple de M. Despretz, ils laissaient une petite ampoule à air à l'extrémité du piézomètre, et, dans le cas où le liquide intérieur aurait pu absorber de l'humidité, ils interposaient une petite colonne de sulfure de carbone. Des pressions énergiques pouvaient s'obtenir au moyen d'une pompe de grande dimension dont le piston se manœuvrait à l'aide d'un treuil et d'une vis sans fin; elles se mesuraient au moyen d'un manomètre extérieur plus sensible que celui d'OErsted; enfin pour se mettre à l'abri des variations de température, l'appareil était plongé dans une grande cuve pleine d'eau. Ces perfectionnements

de détail assuraient aux mesures une précision qui n'avait pas encore été atteinte.

Pour ce qui est de la correction relative au changement de volume du piézomètre, MM. Colladon et Sturm admirent que le coefficient de compressibilité cubique du verre est triple de son coefficient de compressibilité linéaire déterminé directement par l'expérience; ils calculèrent tous leurs résultats, en prenant pour base cette idée théorique qui a depuis été contestée.

On sait, en effet, que Poisson, se fondant sur des considérations mathématiques de l'ordre le plus élevé, fut amené à assigner à la contraction du piézomètre une valeur égale à la moitié de celle qu'avait adoptée M. Colladon et Sturm; plus récemment M. Wertheim a cru devoir la réduire encore; d'après ce savant, le coefficient de compressibilité de l'enveloppe serait seulement égal au coefficient de la compressibilité linéaire de la matière qui forme cette enveloppe.

On voit qu'il y a sur ce point une incertitude, qui a malheureusement une grande importance; il est, en effet, des cas où la contraction mesurée est moindre que la correction qu'elle doit subir. Pour le mercure, par exemple, dont la compressibilité apparente est très-faible, on arrive, selon que l'on adopte l'une ou l'autre de ces manières de voir, à des coefficients de compressibilité réelle dont la valeur peut varier du simple au double (1).

Frappé de ces inconvénients, M. Regnault chercha une méthode qui permît de déterminer directement la compressibilité du liquide et en même temps celle du piézomètre sans avoir recours à ces formules théoriques sur lesquelles on n'était pas d'accord.

Voici la disposition qu'il adopta : Le réservoir du piézomètre, de forme

(1) *Compressibilité du mercure.*

Sans correction	0,00000 473
Suivant Colladon et Sturm.....	0,00000 503
Suivant Poisson.....	0,00000 333
Suivant M. Wertheim.....	0,00000 283

(Voyez le *Traité de Physique* de M. Jamin.)

sphérique ou cylindrique, était enfermé dans un vase résistant de métal rempli d'eau et hermétiquement fermé par un couvercle boulonné que traversait la tige ; cet appareil était mis en communication par un tube de plomb avec un réservoir à air comprimé, et une disposition spéciale de robinets permettait à volonté de soustraire le piézomètre à toute pression, d'exercer à la fois cette pression sur son extérieur et son intérieur, ou enfin sur l'une ou l'autre de ces deux surfaces prises isolément. L'appareil entier était plongé dans un grand récipient rempli d'eau et destiné à empêcher les variations de température.

La pression était produite et mesurée au moyen du manomètre à air libre qui avait déjà servi à M. Regnault dans ses expériences sur la force élastique des gaz.

On observait les changements de volume en se plaçant successivement dans chacune des quatre conditions que nous venons d'énumérer.

Au moyen de ces données et en s'appuyant sur des formules assez compliquées, qu'il avait demandées à M. Lamé, M. Regnault a calculé :

1° La compressibilité cubique du verre, du laiton et du cuivre, substances avec lesquelles il forma successivement le réservoir de ses piézomètres.

2° La compressibilité du liquide.

3° Une relation de vérification entre ces deux quantités servant à contrôler les résultats.

Les formules de M. Lamé étaient fondées sur des hypothèses relatives à l'état moléculaire des corps solides ; elles ne pouvaient, par conséquent, avoir d'autre autorité que celle de la théorie de l'élasticité ; elles supposaient de plus que les enveloppes en se contractant restent semblables à elles-mêmes, ce qui nécessiterait dans leur structure une homogénéité parfaite, condition qu'il est impossible de réaliser dans la pratique. La méthode de M. Regnault, à part les incertitudes théoriques, était donc passible d'objections dues à une cause pratique d'erreur assez grave.

Plus récemment, M. Grassi a appliqué la méthode de M. Regnault à la détermination des coefficients de compressibilité d'un certain nombre de liquides, en adoptant toutefois des formules différentes dues à M. Wer-

theim. Il a de plus étudié l'influence de la pression et de la température sur ces coefficients. Nous croyons devoir donner ici les conclusions de son travail :

1° La compressibilité de l'eau privée d'air varie avec la température et diminue quand la température augmente ;

2° Pour les autres liquides étudiés, *alcool*, *éther*, etc., la compressibilité va au contraire en augmentant avec la température ;

3° La compressibilité correspondant à une atmosphère est constante pour l'eau distillée, quelle que soit la pression, pourvu que la température ne varie pas ;

4° Cette conclusion s'applique aux solutions salines et aux combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau ;

5° La compressibilité correspondant à une atmosphère, pour l'éther, l'alcool, l'esprit de bois et le chloroforme, est d'autant plus grande qu'on la déduit d'une compression plus forte ;

6° Pour diverses solutions d'un même sel, la compressibilité est d'autant plus grande que la solution est plus éloignée de son point de saturation ;

7° Enfin la compressibilité du verre varie très-peu pour des changements de température compris entre 0 et 50°.

II

On a vu, par le rapide aperçu historique qui précède, quelle est l'incertitude qui règne encore au sujet de la détermination précise des coefficients de compressibilité des liquides : cette incertitude tient essentiellement à la nécessité où l'on se trouve de renfermer dans des vases les liquides que l'on veut comprimer ; il en résulte que la pression agissant à la fois sur le vase et sur le liquide, détermine un effet complexe ; d'où la nécessité de corriger la compressibilité apparente de l'action exercée sur le piézomètre, et c'est sur ce point qu'ont échoué la plupart des expérimentateurs. En résumé, OErsted crut pouvoir négliger toute correction ; Colladon et Sturm en firent une, mais inexacte, et

M. Regnault fut obligé de demander à M. Lamé des formules fondées sur la théorie de l'élasticité, formules malheureusement assez compliquées : il réussit à mesurer la compressibilité du mercure ; mais quelques années après, M. Wertheim reprenant la question avec des idées nouvelles, contesta l'exactitude de ces formules, les modifia, et M. Grassi reprit, en collaboration avec Wertheim, cette question si controversée.

La méthode dont nous nous sommes servis, excluant l'intervention de toute hypothèse, de toute idée théorique, devait permettre de trancher ces difficultés, en ayant recours aux seules ressources de l'expérience : nos premières recherches datent du commencement de l'année 1868 ; dans une note présentée à cette époque à l'Académie des sciences et insérée dans les Comptes rendus (1), nous exposons le principe de la nouvelle méthode : il consiste essentiellement à mesurer directement, par l'expérience, le changement de volume subi par le piézomètre sous l'influence de la pression. A cet effet, le piézomètre est plongé tout entier dans un vase fermé, rempli d'eau et communiquant à l'extérieur par un tube thermométrique ; grâce à cette disposition, tout changement de volume du réservoir refoule l'eau extérieure, la fait monter dans ce tube, et se mesure par le déplacement du niveau que l'on observe ; pour simplifier, nous désignerons ce tube sous le nom de tube correcteur.

Tel est le principe de la méthode : nous devons entrer dans quelques détails pour décrire l'appareil qui nous a servi à réaliser cette idée, et indiquer les précautions que nous avons prises pour assurer l'exactitude de nos déterminations.

La plus grande difficulté à réaliser dans la construction de notre appareil consistait à entourer le réservoir du piézomètre d'un espace annulaire, ne présentant d'autre issue que l'orifice du tube correcteur et parfaitement rempli d'eau privée d'air. En effet, bien que la pression soit constante dans cet espace pendant toute la durée des expériences, nous avons reconnu que la présence de quelques bulles d'air rendait

(1) Note sur la compressibilité des liquides, par MM. Jamin, Amaury et Descamps (*Comptes rendus*, année 1868, tome LXVI, page 1104).

irrégulière et saccadée la marche du liquide dans le tube correcteur et par suite altérerait les résultats : après un grand nombre d'essais nous avons adopté la disposition suivante : la tige du piézomètre est mastiquée dans un trou percé au milieu d'un disque assez épais de cristal ; ce disque est percé de deux autres trous : dans l'un est mastiqué le tube correcteur, dans l'autre un tube de verre muni d'un robinet et surmonté d'un entonnoir : ce dernier tube a seulement pour usage de faire varier à volonté le niveau du liquide dans le tube correcteur au commencement des expériences ; la face inférieure du disque de cristal, rodée avec soin repose sur le bord également rodé d'une éprouvette épaisse de 12 à 15 millimètres ; pour mieux assurer la fermeture, on a soin d'interposer une couche de suif entre les surfaces en contact. Il reste alors à fixer solidement le disque sur les bords de l'éprouvette : pour cela, les deux bases de l'appareil sont comprises entre deux plaques de cuivre, réunies par trois tiges rigides, munies de pas de vis : trois écrous, s'adaptant aux pas de vis, permettent de rapprocher à volonté les deux plaques, et par suite appliquent exactement le disque de verre sur les bords de l'éprouvette.

Les piézomètres dont nous nous sommes servis avaient la forme de très-gros thermomètres : la capacité des réservoirs variait de 100 à 200 centimètres cubes, tandis que le volume compris entre deux divisions consécutives de la tige calibrée ne dépassait pas $0^{\text{mmc}},200$ à $0^{\text{mmc}},300$: on comprend, du reste que la sensibilité de l'appareil doit varier avec la compressibilité du liquide que l'on étudie. Les coefficients de compressibilité des liquides sont toujours des quantités très-petites : pour mesurer exactement de si minimes variations de volumes, il était de toute nécessité d'apporter une grande précision dans la détermination des volumes de nos piézomètres : les tubes presque capillaires soudés aux piézomètres et ceux qui nous servaient à mesurer la correction étaient jaugés et calibrés, chacun plusieurs fois d'après les méthodes ordinaires. Il ne peut entrer dans notre idée d'exposer ici cette opération délicate, décrite dans tous les traités de physique et devenue classique. Nous dirons seulement quelques mots des soins que nous avons pris pour emplir nos appareils de mercure sec et bien purgé

d'air. Le mercure est de beaucoup le moins compressible de tous les liquides et pour obtenir des résultats satisfaisants, nous devons nous entourer des mêmes précautions que l'on prend dans la confection des thermomètres et des baromètres ; mais, entretenir longtemps en ébullition dans des vases de verre des quantités de mercure dont le poids dépassait souvent 2 kilogrammes était une opération toujours pénible et souvent suivie d'accidents : nous avons singulièrement abrégé et facilité le travail, en faisant un vide aussi complet que possible dans l'intérieur des piézomètres en même temps qu'ils étaient chauffés extérieurement avec un fort bec de Bunsen : grâce à cet expédient, les nombreuses bulles d'air qui restent adhérentes à la paroi et qui souvent sont si difficiles à chasser, étaient expulsées plus complètement peut-être, tout au moins avec beaucoup plus de facilité.

Pour remplir ensuite les piézomètres d'autres liquides, il suffisait d'en introduire une petite quantité, de faire bouillir assez longtemps pour chasser l'air et de renverser le piézomètre dans le liquide récemment bouilli.

Pour éviter les changements de pression, si minimes qu'ils soient, de l'eau qui enveloppe le piézomètre, on avait eu soin de recourber horizontalement le tube correcteur.

Pour tous les liquides, nous avons déterminé les coefficients correspondant à des pressions de 1 à 10 atmosphères. Ces pressions étaient toujours mesurées avec un manomètre à air libre : pour comprimer le liquide, il suffisait de mettre la petite branche du manomètre en communication avec le piézomètre par l'intermédiaire d'un tube de cuivre très-fin, et d'injecter du mercure dans les deux branches du manomètre, au moyen d'une pompe de M. Golaz.

Dans ces recherches, il est très-important de tenir compte des moindres variations de température qui peuvent se faire pendant le temps nécessaire aux mesures. En effet, le piézomètre et l'espace annulaire qui l'entoure constituent de véritables thermomètres à réservoirs très-grands et à tiges très-fines, et doués par conséquent d'une grande sensibilité ; ainsi que Colladon et Sturm l'avaient déjà fait remarquer, une pression de 10 atmosphères produit à peine pour certains liquides

une contraction égale à celle produite par un abaissement de température d'une fraction de degré. Pour obvier à cet inconvénient, nous avons eu soin de plonger l'appareil tout entier au milieu d'une grande cuve pleine d'eau, et nous attendions pour faire nos mesures que l'équilibre de température fût atteint : malgré ces précautions, on observait toujours une variation de volume due au refroidissement ou à l'échauffement très-lents de l'appareil. Mais cette variation était très-faible et, grâce à la méthode de mesures alternatives que nous employions, il était très-facile d'en tenir compte et de faire les corrections nécessaires ; nous opérions, en effet, de la manière suivante. Les expériences étaient faites d'abord à la pression atmosphérique : on observait les deux niveaux pendant un quart d'heure, de minute en minute, afin de connaître la marche de leurs variations progressives, déterminées par les changements réguliers de la température. Après quoi, on augmentait la pression pour continuer la même observation pendant le quart d'heure suivant et l'on continuait ainsi, en croisant toujours les observations aux pressions hautes ou basses.

Il reste à trouver les valeurs numériques de la compressibilité. Pour cela, nous appellerons C la compressibilité apparente, C' la variation de volume dans le tube correcteur. Nous avons construit des courbes de toutes les valeurs de C et de C' , en prenant les pressions pour abscisses. Pour la plupart des liquides, ces courbes sont deux lignes droites parfaitement régulières. Dans ce cas, la compressibilité du liquide et la dilatabilité de l'enveloppe sont proportionnelles à la pression. Ces deux lignes ont pour équation :

$$C = p \tan \alpha; C' = p \tan \alpha'.$$

Par conséquent, la compressibilité réelle $C - C'$ est donnée par la relation

$$C - C' = p (\tan \alpha - \tan \alpha'),$$

et le coefficient de compressibilité par

$$E = \frac{C - C'}{p} = \tan \alpha - \tan \alpha'.$$

Toutes les observations concourent à fixer les valeurs moyennes de

tang α et de tang α' , et la valeur de E, que l'on calcule ensuite, est le résumé de toutes les mesures.

Il nous reste à faire connaître les résultats de nos mesures. Nous les résumons dans le tableau suivant, que nous ferons suivre de quelques observations :

NATURE DU LIQUIDE	TEMPÉRATURE	COMPRESSIBILITÉ	PRESSI0N EN ATMOSPHÈRES
			DONT LA COMPRESSIBILITÉ EST DÉDUITE
Eau distillée.....	15°	0,0000457	1 à 10
Ammoniaque (solut.)..	15	0,0000376	id.
Acide chlorhydrique...	15	0,0000366	id.
Solutions de chlorure de pot. contenant :			
Eau, 1000; KCl, 0	12	0,0000457	id.
— id. — 50	id.	0,0000419	id.
— id. — 100	id.	0,0000388	id.
— id. — 150	id.	0,0000356	id.
— id. — 200	id.	0,0000332	id.
— id. — 250	id.	0,0000318	id.
— id. — 300	id.	0,0000306	id.
Alcool anhydre.....	0	0,0000835	5
—	0	0,0000830	2
—	18	0,0000960	7,5
—	18	0,0000910	2,5
Alcool à 90°.....	15	0,0000840	7,5
—	15	0,0000816	4
Alcool méthylique....	16	0,0000990	8
—	id.	0,0000960	4
Alcool amylique.....	16	0,0000853	8
—	id.	0,0000830	4
Éther anhydre.....	16	0,000155	4
Sulfure de carboné anhyd.	11	0,0000796	7
—	id.	0,0000760	1
Essence de térébenthine.	17	0,0000798	8,5
—	id.	0,0000764	4
Mercure.....	15	0,00000187	10

Une partie de ces résultats a déjà été publiée dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences (1). Comme nous le faisons remarquer, le coefficient 0,00000187 trouvé pour le mercure diffère notablement du coefficient 0,00000295, que M. Grassi a obtenu en se servant de la méthode de M. Regnault, tandis que, pour les autres liquides beaucoup plus compressibles, un accord presque complet existe entre les nombres que M. Grassi a publiés et ceux que nous a donnés notre méthode. Cette différence peut se comprendre, si l'on réfléchit que, le coefficient de compressibilité de mercure étant très-petit, la moindre erreur dans la mesure de la correction due au changement de volume du piézomètre a une influence considérable sur le coefficient vrai, tandis que pour les autres liquides plus compressibles cette cause devient moins sensible.

Pour l'eau distillée privée d'air, et pour l'eau tenant des gaz ou des sels en dissolution, la compression totale croît proportionnellement à la pression ; en d'autres termes, le coefficient correspondant à une atmosphère est constant, quelle que soit la pression, dans les limites que nous avons pu atteindre.

La même loi s'applique au mercure.

Pour les autres liquides étudiés, la compressibilité est d'autant plus grande qu'on la déduit de pressions plus fortes. Pour l'alcool et l'éther, la compressibilité augmente avec la température.

On avait déjà annoncé que l'eau privée d'air par l'ébullition se comprime plus que l'eau aérée : lorsque l'eau tient en dissolution de grandes quantités de gaz, cette différence s'exagère beaucoup, comme on peut le voir pour la solution d'ammoniaque.

Pour les solutions salines, la compressibilité diminue lorsque la quantité de sel dissous augmente, sans toutefois lui être proportionnelle.

On sait que la dilatation des liquides va progressivement en augmentant, à mesure que leur température s'élève et qu'elle devient sensiblement égale à celle des gaz, lorsqu'ils atteignent la température de

(1) Note sur la compressibilité des liquides, par MM. Amaury et Descamps. *Comptes rendus*. (28 juin 1869). — Tome LXVIII, page 1564.

leur ébullition ; nous avons pensé qu'il pourrait en être de même de leur coefficient de compressibilité, et nous avons installé à ce sujet des expériences très-précises pour l'eau, l'alcool et l'éther : nous avons mesuré le coefficient de compressibilité, à des pressions très-faibles, supérieures seulement de 1 centimètre de mercure à la tension maximum de ces liquides : mais nous n'avons reconnu aucun changement dans la valeur des coefficients.

En continuant ces recherches, je me suis surtout occupé de la chaleur dégagée par la compression des liquides : tout à fait inappréciable pour l'eau, les solutions salines et le mercure, cette chaleur devient très-sensible pour les autres liquides étudiés, alcools, éther, sulfure de carbone, etc. : J'ai dû en tenir compte dans la détermination de la compressibilité de ces derniers liquides ; je ne puis entrer ici dans plus de détails au sujet de ces nouvelles recherches, qui doivent faire l'objet d'un travail ultérieur.

Bon à imprimer :

Le Directeur,

BUSSY.

Vu :

E. BAUDRIMONT.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie,

A. MOURIER.